Über die Diffusion elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs durch Metalle und ihre Abhängigkeit vom Elektrolyten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August Universität zu Göttingen.

Vorgelegt von

Heinz Baumgarten

aus Lüneburg.

Göttingen 1926.

Druck von Ernst Große, Göttingen.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschafft. Fakultät der Universität Göttingen.

Referent: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Tammann.

Korreferent: Professor Dr. Coehn.

Datum der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1925.

Inhalt.

I. Einleitung.

II. Durchlässigkeit des Palladiums und seiner Silberlegierungen für elektrolytischen Wasserstoff in Abhängigkeit vom Silbergehalt.

1. Historisches.

2. Volumetrische Messungen:

a) Methode.

b) Versuche.

3. Potentialmessungen:

a) Methode.

b) Versuche.

III. Diffusion des Wasserstoffs durch Metalle in Abhängigkeit von der Natur des Elektrolyten.

1. Palladium-Silberlegierungen.

2. Eisen.

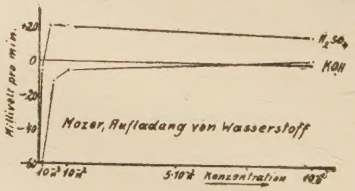
3. Platin.

IV. Zusammenfassung.

V. Lebenslauf.

Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch Metalle ist eine große Anzahl von Arbeiten veröffentlicht. Darunter befinden sich auch einige, in denen das Durchwandern elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs durch die Kathode beobachtet ist. Auf die Natur des Elektrolyten ist dabei nicht besonders geachtet. Man hat z. B. Schwefelsäure und Kalilauge beliebig nebeneinander benutzt, sich auch nicht um die Konzentration der Lösungen gekümmert und geglaubt, daß diese Dinge auf die Diffusionsgeschwindigkeit keinen Einfluß haben würde. Nun ist aber von Michelssen [1]) gezeigt, daß Absorptions- und Diffusionsgeschwindigkeit elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs von der Natur des Elektrolyten abhängen kann.

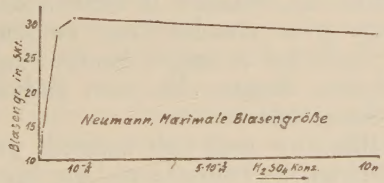
Die Gedankenreihe, die zu dieser Beobachtung führt, hat ihren Ursprung in der Beschäftigung mit Kontaktpotentialen. Speziell kommt hier die Aufladung von Gasen gegen Flüssigkeiten in Frage. Von Lenard [2]) ist festgestellt, daß sich Gase gegen reines Wasser negativ geladen zeigen. Mozer [3]) hat dann ausführlich die Abhängigkeit der Gasladung von der Konzentration in Wasser gelöster Elektrolyte untersucht. Für alle Elektrolyte ergibt sich dabei im Prinzip dieselbe Kurve. Bei reinem Wasser ist die Gasladung stark negativ, wie es nach dem Ladungsgesetz für Dielektrika sein muß. Bei geringem Elektrolytzusatz sinkt die Ladung, geht bei einer bestimmten Konzentration — der Umkehrkonzentration — in eine positive Aufladung über und ändert sich dann bei weiterem Elektrolytzusatz nicht mehr viel. Die Umkehrkonzentration ist bei den Säuren kleiner als bei den Basen (Fig. 1).



[1]) Michelssen, Diss. Göttingen 1923 und A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem., Bd. 29, 306, 1923.
[2]) Ann. d. Phys. 46, 584, 1892.
[3]) Coehn u. Mozer, Ann. d. Phys. IV, 43, 1048, 1914.

Eine Theorie dieser Erscheinungen ist von Lenard [1]) aufgestellt. Auf diese Theorie soll hier nicht eingegangen werden. Es sei nur vermerkt, daß Lenard, wie schon vor ihm Helmholtz [2]), als Ursache des Kontaktpotentials eine elektrische Doppelschicht annimmt. Während man aber vorher glaubte, sie sei je zur Hälfte in einem der beiden sich berührenden Stoffe zu suchen, verlegt Lenard ihren Sitz ganz in die Flüssigkeit. Das Gas trägt also eigentlich keine Ladung. Da die Wirkung jedoch, soweit sie für uns in Betracht kommt, dieselbe ist, wollen wir der Kürze halber den Ausdruck Gasladung beibehalten. Eine genaue Darstellung der Lenard'schen Theorie findet man beiA. Coehn: Kontaktpotential in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften" 1922 und H. Neumann [3]). Diesem ist es gelungen, das mit dem Elektrolyten wechselnde Aussehen elektrolytisch entwickelter Gasblasen, das schon Coehn und Mozer beobachtet hatten, auf Grund der Lenard'schen Vorstellungen quantitativ zu deuten.

In Schwefelsäure trägt das entwickelte Gas eine Ladung, die gemäß der Mozer'schen Kurve (Fig. 1) bestimmt ist. Wenn nun die kathodisch entwickelten Wasserstoffblasen in konzentrierterer Säure zu größerem Durchmesser anwachsen als in verdünnter, so ist dafür die Gasladung verantwortlich zu machen. In stärkeren Lösungen sind die Blasen positiv geladen, werden also von der negativen Kathode elektrostatisch angezogen. Sie erreichen erst durch größeren Durchmesser (= größeren Auftrieb) die Fähigkeit, sich von der Kathode zu lösen. Gehen wir zu verdünnteren Lösungen, so kommen wir schließlich unter die Umkehrkonzentration. Die Blasen sind negativ geladen und werden elektrostatisch von der Kathode abgestoßen. Es genügt ein kleiner Auftrieb zur Entfernung der nur durch Kapillarkräfte gehaltenen Blasen. Die von Neumann gefundene Kurve, die den Blasendurchmesser in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung zeigt, hat genau dasselbe Aussehen wie die Mozer'sche Kurve (Fig. 2). Nur ist



die Umkehrkonzentration hier gegenüber der Mozer'schen zu höherem Elektrolytgehalt verschoben, weil bei der Elektrolyse an der Kathode in Schwefelsäure eine Verdünnung erfolgt. Da an

[1]) Lenard, Ann. d. Phys. IV, 47, 463, 1915.
[2]) Helmholtz, Ann. d. Phys. 7, 338, 1919.
[3]) Neumann, Diss. Göttingen 1922, Coehn u. Neumann, Zeitschr. f. Phys. 20, 54, 1923.

der Anode gleichzeitig eine Konzentrationsänderung auftritt, so kann man am Sauerstoff die Erscheinungen nicht beobachten. Wir befinden uns hier immer im Gebiet positiver Gasladung, so daß die anodisch entwickelten Gasblasen nicht elektrostatisch festgehalten und bei genügend hohem Anodenpotential sogar abgestoßen werden.

In alkalischen Lösungen beobachtet man keine Zunahme der maximalen Blasengröße des Wasserstoffs mit der Konzentration. Das liegt daran, daß in Alkali an der Kathode eine Konzentrationserhöhung auftritt. Man befindet sich daher sogleich nach dem Stromschluß nicht mehr im Gebiet negativer Gasladung. Die postive Gasladung ist aber nach Mozer in alkalischer Lösung sehr viel schwächer als in Schwefelsäure oberhalb der Umkehrkonzentration. Daher hat man in Kalilauge an der Kathode nur kapillar haftende sehr kleine Wasserstoffblasen.

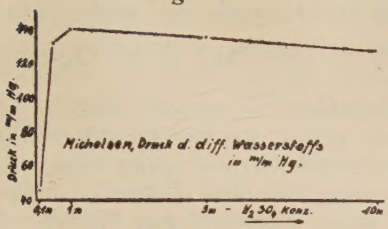
Der Zusammenhang der eben kurz skizzierten Erscheinungen mit der Diffusion der Gase durch Metalle ergibt sich folgendermaßen:

Palladium, Tantal und andere Metalle absorbieren als Kathoden den an ihnen entwickelten Wasserstoff in hohem Maße. Und zwar wird ein Teil des entladenen Gases sofort atomar von dem Metall aufgenommen. Ein anderer Teil erscheint in Form von Gasblasen und trägt somit eine von der Konzentration der Lösung abhängige elektrische Ladung. Der von diesem gasförmigen Wasserstoff auch noch von der Kathode absorbierbare Teil muß nun mit der Gasladung variieren. Wenn die Gasblasen positiv geladen sind und elektrostatisch an die Kathode gepreßt werden, kann man davon eine Förderung der Absorption erwarten. Werden aber die Gasblasen abgestoßen, so wird dies die Absorption vermindern. Michelssen ist es gelungen, diese Erscheinung am Palladium, einer Palladium-Silberlegierung mit 40 % Silber und am Tantal zu beobachten. Seine Absorptionskurve für Palladium als Kathode in Schwefelsäure wechselnder Konzentration zeigt genau dieselbe Form wie Kurven von Mozer und Neumann. Auch hat er zeigen können, daß aus Kalilauge mittlerer Konzentration weniger absorbiert wird als aus Schwefelsäure derselben Konzentration.

Bei der Diffusion muß sich natürlich genau der gleiche Einfluß des Elektrolyten feststellen lassen wie bei der Absorption. Daß dies tatsächlich der Fall ist, geht aus Michelssens Versuchen mit Pàlladium und einer Legierung von 60 % Palladium und 40 % Silber hervor. (Fig. 3)

Im Verlauf dieser Untersuchungen ergaben sich nun Unstimmigkeiten zwischen Absorption und Diffusion beim reinen Palladium und bei der Palladium-Silber-Legierung. Um dies aufzuklären, soll die Diffusion elektrolytischen Wasserstoffs durch

Fig. 3.



Palladium und Palladium-Silberlegierungen mit verschiedenem Silbergehalt untersucht werden.

Sodann erhebt sich die Frage, ob man auch bei weniger für Wasserstoff durchlässigen Metallen, wie Eisen und Platin es sind, die von Michelssen beim Palladium aufgedeckte Gesetzmäßigkeit feststellen kann.

II. Durchlässigkeit des Palladiums und seiner Silberlegierungen für elektrolytischen Wasserstoff in Abhängigkeit vom Silbergehalt.

1. Historisches.

Michelssen hat ein merkwürdiges Verhalten der Palladium-Silberlegierungen mit 40 % Silber festgestellt. Der Silberzusatz setzt die Absorption kathodisch entwickelten Wasserstoffs bedeutend herab — auf weniger als die Hälfte — gegenüber dem reinen Palladium. So absorbierte eine Palladium-Silberkathode bei einer Stromdichte von 32 M.A./cm² nach 10 cm³ Wasserstoffentwicklung im Vergleichsvoltameter in 1 n Schwefelsäure 3 cm³, während Palladium unter denselben Bedingungen 9,1 cm³ absorbierte. Bei den Diffusionsversuchen dagegen ergab sich, daß die Palladiumkathode ganz bedeutend weniger Wasserstoff ins Vakuum diffundieren ließ als die Legierung mit 40 % Silbergehalt.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Palladium-Silberlegierungen verschiedener Zusammensetzung haben Sieverts und Metz [1]) untersucht. Nach ihren Angaben besitzen die Legierungen ein bedeutend größeres Lösungsvermögen für Wasserstoff als das reine Palladium. Sieverts und Metz ließen gasförmigen, molekularen Wasserstoff absorbieren bei Temperaturen von 138° aufwärts. Sie fanden ein ausgeprägtes Maximum der Absorption bei einem Zusatz von 40 % Silber für alle untersuchten Temperaturen (138°—800°). Mit höherem Silbergehalt wie mit steigen-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 329, 1915.

der Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderungen — relative Löslichkeitsänderung $= \frac{L_1 - L}{L}$, wo L_1 = Löslichkeit in der Legierung, L = Löslichkeit im reinen Palladium — verlaufen ähnlich. Zwischen 50 und 70 % Silberzusatz gehen sie bei allen Versuchstemperaturen in das Gebiet der Löslichkeitserniedrigung über. Auf die durch 40 bis 50 % Silberzusatz bewirkte relative Löslichkeitserhöhung hat die Temperatur einen eigentümlichen Einfluß. Von 800° ausgehend wächst die Löslichkeitserhöhung mit fallender Temperatur bis etwa 270°. Bei weiter sinkender Temperatur aber wird sie kleiner. Durch Extrapolation ergibt sich, daß der gleiche Silbergehalt, der bei 270° die Löslichkeit des Wasserstoffs auf mehr als das Vierfache erhöht, sie bei Zimmertemperatur herabsetzen muß. Dies ist bei 40 % Silberzusatz der Fall, wie die Versuche von Michelssen zeigen.

Hiermit stimmen Versuche von Nowack [1]) überein, der die Absorption kathodisch entwickelten Wasserstoffs durch Palladium-Silberlegierungen bei Zimmertemperatur untersucht hat. Nowack findet mit steigendem Silberzusatz zunächst eine Löslichkeitszunahme. Bei 20 % Silber wird etwa $^1/_7$ bei 30 % Silber etwa $^1/_{10}$ mehr absorbiert als von reinem Palladium. Bei weiterem Silberzusatz fällt aber die Löslichkeit unter die beim reinen Palladium. 40 % Silber setzen die Wasserstoffabsorption um die Hälfte herab. Bei $^1/_2$ Mol Silber (etwa 50 %) ist die Löslichkeit Null geworden. Michelssen Versuche stimmen hinsichtlich der Absorption mit den erwähnten Ergebnissen überein; 40 % Silberzusatz setzt die Löslichkeit ganz bedeutend herab.

Nun sind aber Krüger und Ehmer [2]) zu einem anderen Ergebnis gekommen. Es ist bekannt, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle proportional der Wasserstoffbeladung ist. Krüger und sein Mitarbeiter haben die lichtelektrische Empfindlichkeit der wasserstoffbeladenen Palladiumsilberlegierungen untersucht und ein Maximum bei 40 % Silberzusatz gefunden. Sie schließen daraus, daß auch die Löslichkeit des Wasserstoffs bei diesem Silbergehalt ein Maximum hat. Da die Versuche zwar bei Zimmertemperatur ausgeführt sind, die Legierungen aber zur Sättigung mit Wasserstoff auf 180° erhitzt und 2 Stunden danach schon zur Messung benutzt worden sind, haben Krüger und Ehmer, nach einer Vermutung von Michelssen, möglicherweise übersättigte Legierungen untersucht.

Ueber die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium-Silberlegierungen sind noch keine Versuche gemacht. Wohl aber

[1]) Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chem. 113, 1, 1920.
[2]) Zeitschr. f. Phys. 14, 1, 1923.

ist das reine Palladium hinsichtlich Diffusion und Absorption von Wasserstoff mehrfach untersucht. Nach Graham [1]), der als erster die Wasserstoffokklusion durch Palladium beobachtet hat, haben sich eine Reihe von Forschern mit diesem Problem befaßt. Aus den Arbeiten ergibt sich, daß Palladium schon bei Zimmertemperatur gasförmigen, molekularen Wasserstoff aufnimmt in einer Menge, die etwa das 800 bis 1000 fache seines Eigenvolumens beträgt. Entwickelt man elektrolytisch Wasserstoff an einer Palladium-Kathode, so tritt Uebersättigung ein. Die Kathode gibt das über den Gleichgewichtszustand bei der betreffenden Temperatur aufgenommene Gas nach Abschalten des Stromes wieder ab.

Gleichzeitig mit der Absorption ist häufig auch die Diffusion untersucht. Graham hat festgestellt, daß gasförmiger Wasserstoff bei Temperaturen unter 100° wohl absorbiert wird, aber nicht merklich diffundiert. Bei höheren Temperaturen geht die Diffusion solange vor sich, bis auf beiden Seiten nahezu der gleiche Wasserstoffdruck herrscht [2]). Die Diffusion elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs ist nur wenig untersucht. Unter anderem haben Bellati und Lussana [3]) hierüber Versuche angestellt. Sie fanden, daß Palladium den Wasserstoff nur in sehr geringen Mengen hindurchtreten läßt, jedenfalls bedeutend langsamer als Eisen.

Die Versuche Michelssen geben hiermit übereinstimmend das Resultat, daß der kathodisch entwickelte Wasserstoff trotz elektrostatisch haftender Blasen durch Palladium nur sehr langsam in ein Vakuum diffundiert. Eine Palladium-Silberlegierung zeigte sich dagegen viel durchlässiger.

Um die Diskrepanz dieser Diffusionsergebnisse und der oben erwähnten Absorptionsversuche aufzuklären, wurde die Diffusion elektrolytischen Wasserstoffs durch Palladium-Silberlegierungen mit verschiedenem Silbergehalt, für die man die Absorptionswerte schon kennt, untersucht. Zugleich wurden auch erneut Diffusionsversuche mit reinem Palladium angestellt.

2. Volumetrische Messungen.

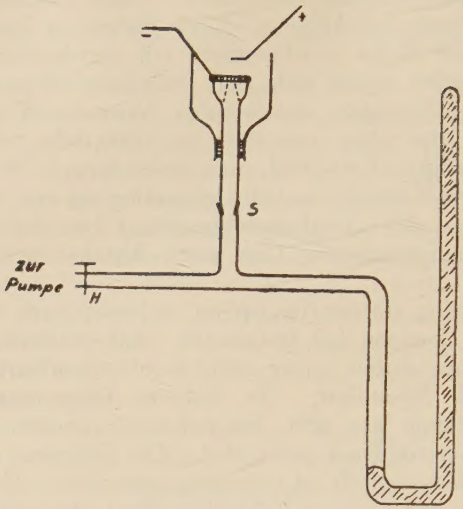
a) Methode.

Die zu diesen Versuchen benutzte Apparatur ist in Fig. 4 schematisch dargestellt.

An ein T-Stück war an der einen Seite ein Hahn H angesetzt, an der anderen ein Quecksilbermanometer, welches Drucke

[1]) Phil. Mag. Ser. 4. 32, 401, 1866.
[2]) Ramsay, Phil. Mag. Ser. 5. 38, 206, 1894.
[3]) Atti del' Instituto Veneto 7, tom. 1, 1216, 1890.

Fig. 4.



von 0 bis 300 mm abzulesen gestattete. Auf das nach oben stehende Ende des T-Stückes war mit Hilfe eines Schliffes S ein ein Glasrohr aufgesetzt, das oben einen plangeschliffenen Wulst besaß. Auf diesen wurde das zu untersuchende Blech mit Pizein aufgekittet. Außerdem war mit Hilfe eines Gummiringes auf dies Glasrohr ein Glasgefäß aufgesetzt, das als Elektrolysiergefäß diente. Der Schliff war eingefügt, um das Blech bequem aufkitten zu können und um eine Kontrolle der auf der Unterseite von Kitt freien Fläche zu ermöglichen. Vom Hahn führte eine Vakuumleitung zu einer rotierenden Quecksilberpumpe nach Gaede. In der Vakuumleitung befand sich ein Kathodenrohr zur Prüfung des Vakuums. Die Elektrolytflüssigkeiten wurden mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

b) Versuche.

Die Versuche wurden nun folgendermaßen durchgeführt. Das Blech wurde aufgekittet und die Apparatur auf Kathodenstrahlvakuum ausgepumpt. Dann wurde gewartet, ob die Apparatur dicht hielt. Wenn nach einigen Stunden der Quecksilberstand unverändert geblieben war, wurde die Elektrolyse in Gang gesetzt. Die Versuche wurden in 1n Schwefelsäure ausgeführt. In dieser Lösung haften die Blasen bei der benutzten Stromdichte (28 M.A/cm^2) elektrostatisch. Man befindet sich also im Gebiet maximaler

Diffusion. In vier Stunden entstanden Druckänderungen in dem ausgepumpten Apparat, die ein Maß der Diffusionsgeschwindigkeit sind. Nach Schluß der Elektrolyse blieb die Apparatur eine längere Zeit sich selbst überlassen. Dabei trat zunächst eine gewisse, immer gleiche Druckzunahme infolge Gasabgabe aus dem übersättigten Blech ein. Nur wenn hiervon abgesehen der Quecksilberstand unverändert blieb, wurde der Versuch als einwandfrei angesehen.

Tabelle 1.

	I			II			III
	1	2	3	1	2	3	
	Abgelesener Druck in mm Hg	Kittfreie Kathodenunterseite in cm^2	Druck umgerechnet auf 1 cm^2	Abgelesener Druck in mm Hg	Kittfreie Kathodenunterseite in cm^2	Druck umgerechnet auf 1 cm^2	
100% Pd	168	0,2	840	131	0,18	720	730
	126		630				
70% Pd	119	0,2	595	53	0,1	530	566
	132,5		662	62		620	
	91,5		458	52,5		525	
60% Pd	10,5	0,1	105	29,5	0,2	148	141
				31,5		158	
				30,5		153	
50% Pd	2,6	0,14	18	3	0,15	20	18
	2,1		15				

In Tabelle I sind die am Manometer nach vierstündiger Elektrolyse abgelesenen Drucke eingetragen. Die Dicke der Bleche war 0,1 mm, die Stromdichte 28 Milliampere (M.A.)/cm² Kathodenfläche. Die geschweifte Klammer deutet an, daß das Blech während dieser Messungen aufgekittet blieb. Die Versuche in Spalte I und II sind mit verschiedenen Kathoden ausgeführt. Die Zahlen in Spalte 2 geben die von Kitt freie Fläche auf der Vakuumseite des Bleches an. Nur diese stand dem heraustretenden Wasserstoff zur Verfügung. Genau ist diese Fläche — sie wurde nach dem Abnehmen des Bleches gemessen — besonders beim Palladium nicht zu bestimmen, da das Blech sich bei der Absorption verbiegt und ausbeult, so daß manchmal in der Nähe der Diffusionsstelle die Kittung sich etwas löst. In Spalte 3 sind die Zahlen aus Spalte 1 umgerechnet auf eine untere Kathodenfläche von 1 cm² unter der Voraussetzung, daß unter sonst gleichen Bedingungen der Druck proportional dieser Fläche wächst. Die so errechneten Zahlen lassen natürlich keine genauen Schlüsse auf die absolute Menge der pro Flächeneinheit diffundierten Wasserstoffmenge zu. Für uns kommen aber auch nur die relativen Werte in Frage. In Spalte III sind die arithmetischen Mittel aus den Messungen verzeichnet, die uns alles Nötige sagen.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des nascierenden Wasserstoffs durch das reine Palladium wird nach den Messungen im Widerspruch zu Michelssen groß gefunden. Bei 30 % Silberzusatz hat sie schon merklich abgenommen. 40 % Silberzusatz setzt sie bedeutend herab. Die Legierung mit 50 % Silberzusatz läßt nur noch geringe Mengen Wasserstoff ins Vakuum dringen.

Das Auffallende an den Messungen ist die große Diffusionsgeschwindigkeit durch das reine Palladium. Sie ist mit Michelssens Versuchen gar nicht in Einklang zu bringen, mit den früheren nur durch die Annahme, daß dort Lösungen benutzt wurden, in denen die Gasblasen von der Kathode abgestoßen werden. Bellati und Lussana sprechen von verdünnter Säure als Elektrolyt; ihre Lösung kann also wohl unterhalb der Umkehrkonzentration gelegen haben. Um zu prüfen, ob unterhalb der Umkehrkonzentration die Diffusion sehr kleine Werte annimmt, wurden folgende Versuche angestellt. Es wurden bei demselben Blech, das aufgekittet blieb, verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure elektrolysiert, eine lag oberhalb der Umkehrkonzentration, die andere unterhalb. Die Zahlen in Tabelle II geben die Druckänderung in mm Hg pro Stunde an.

Tabelle II.

Konzentration der H_2SO_4	Pd II Druck in mm Hg pro Std.	Pd III Druck in mm Hg pro Std.
0,01 n	4,5	10
1 n	33	50
0,01 n	4	2,3

Hieraus geht hervor, daß ein deutlicher Einfluß der Konzentration auf die Diffusionsgeschwindigkeit vorhanden ist. Von dem gasförmig an der Kathode erscheinenden Wasserstoff diffundiert mehr durch diese, wenn die Blasen positiv geladen sind, als wenn sie negative Ladung tragen und abgestoßen werden. Aber auch aus Lösungen unterhalb der Umkehrkonzentration ist die Diffusionsgeschwindigkeit noch sehr viel größer als nach den Messungen von Bellati und Lussana sowie Michelssen.

Vielleicht kann folgende Erscheinung zur Aufklärung beitragen. Es wurden auch einige Versuche mit Lösungen gemacht, die aus einfach destilliertem Wasser hergestellt waren. Dabei zeigte sich, daß aus Normalschwefelsäure der Wasserstoff mit der gewöhnlichen Geschwindigkeit diffundiert, aus 0,01 n Schwefelsäure dagegen überhaupt nicht. Allerdings bemerkte man bei 0,01 n Schwefelsäure manchmal ein braunes Häutchen auf der Kathode, das sich bei anodischer Polarisation sofort, ohne Strom nach einiger Zeit löste. Es hat also den Anschein, als ob Spuren eines Fremdmetalls schon genügen, um eine Diffusion des Wasserstoffs aus verdünnter Säure unterhalb der Umkehrkonzentration überhaupt zu verhindern Damit wären die Ergebnisse von Bellati und Lussana erklärbar. Michelssens Messungen zeigen auch in 1 n Schwefelsäure eine äußerst geringe Diffusion des Wasserstoffs durch das Palladium. Sie ist viel geringer als bei der Legierung mit 40 % Silbergehalt. Wenn man annehmen will, daß er trotz des doppelt destillierten Wassers Verunreinigungen (etwa Spuren eines Metalles) in seiner Lösung gehabt hat, kann man sein Resultat verstehen. Das Palladium scheint äußerst empfindlich gegen Verunreinigungen zu sein. Vielleicht ist auch die mehrfach beschriebene und untersuchte „Passivität" dieses Metalles darauf zurückzuführen. Dabei bezeichnet man das Palladium als passiv, wenn es keinen Wasserstoff aufzunehmen vermag.

Bei der Legierung mit 50 % Silber und 50 % Palladium (also etwa 50,3 Mol. % Palladium) ist die Durchlässigkeit für kathodischen Wasserstoff sehr gering, wenn auch noch volumetrisch meßbar. Nowack hat als Grenze für die Absorption

50 Mol. % Palladium gefunden. Seine Untersuchungen gehen auf die Theorie der chemischen und galvanischen Einwirkungsgrenzen binärer Mischkristallreihen von Tammann [1]) zurück. Das für uns Wesentliche dieser Theorie ist kurz folgendes. Eine Reihe von Metallen bilden binäre Mischkristallreihen. Zu ihnen gehören auch Palladium und Silber. Diese bilden eine lückenlose Mischkristallreihe. Wenn man auf Mischkristalle ein chemisches Agens einwirken läßt, das die eine Komponente angreift, die andere aber nicht, so beobachtet man, daß bis zu gewissen Gehalten der inaktiven Komponente, die bei einfachen Molenbrüchen liegen, die unedle Komponente nicht angegriffen wird. Erst wenn die Konzentration der edlen Komponente unter eine gewisse Grenze sinkt, wird plötzlich die unedle Komponente nicht mehr geschützt. Bei geringer Ueberschreitung der Resistenzgrenze tritt schon fast das gesamte aktive Metall in Reaktion. Eine scharfe Resistenzgrenze läßt sich nach Tammann nur deuten, wenn man annimmt, daß die Atome beider Metalle ein Raumgitter in einer Verteilung besetzen, die u. a. den Forderungen der Symmetrie und der möglichst guten Durchmischung genügt und von Tamman die normale genannt wird. Die Palladium-Silbermischkristalle sind in einem kubischen 14-Punktgitter aufgebaut. Wenn nun die Atome (bezw. Moleküle) des Agens, in unserem Falle des Wasserstoffs, in die Mischkristalle eindringen können, sind zwei Fälle möglich: 1) die Atome des Agens können auf beliebigen Wegen eindringen; dann wird eine Schutzwirkung von dem Metall, daß sie nicht anzugreifen vermögen, nicht ausgeübt. In unserem Fall ist Silber das nicht „angreifbare" Metall. 2) Die Atome können sich nur auf bestimmten Wegen bewegen. Dann werden auch bestimmte Löslichkeitsgrenzen auftreten. Da nun diese festgestellt sind, wird geschlossen, daß die Wasserstoffatome nur auf bestimmten Wegen in das Innere der Mischkristalle eindringen. Tamman deutet die 4/8-Molgrenze, indem er annimmt, daß die Wasserstoffatome nur auf solchen Gittergeraden laufen, die nur mit Palladiumatomen besetzt sind. Und hier müssen noch einige besondere Annahmen erfüllt sein, damit die Bahn für die Wasserstoffatome frei ist.

Unsere Versuche bestätigen diese Resistenzgrenze. Die Durchlässigkeit der Legierung mit 50,3 Mol. % Palladium ist gegenüber dem reinen Palladium schon so gering geworden, daß man annehmen kann, bei Ueberschreitung der Grenze von 50 Molprozenten Palladium wird überhaupt kein Wasserstoff mehr diffundieren. Die Absorption und die Diffusion elektrolytischen Wasserstoffs bei den Palladium-Silberlegierungen gehen also in dieser Hinsicht, wie zu erwarten, durchaus parallel. Aber eine

[1]) Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chem. 107, 1919.

andere von Nowack bei der Absorption beobachtete Erscheinung zeigt sich bei der Diffusion nicht. Nowack hat, wie schon erwähnt, gefunden, daß vom reinen Palladium ausgehend die ersten Silberzusätze auch noch bei gewöhnlicher Temperatur die Absorption erhöhen. Er bemerkt ein flaches Maximum der Absorption bei 20% Silbergehalt. Auch die Legierung mit 30 % Silber absorbiert noch mehr als reines Palladium. Aus unseren Messungen dagegen ersieht man, daß die Diffusion des Wasserstoffs durch die 70% Palladium enthaltende Legierung geringer ist als durch das reine Palladium.

Bemerkenswert erscheint noch das verschiedene Aussehen der Bleche nach der Diffusion. Das Palladium krümmt sich und verliert den ursprünglichen Glanz. Die Legierung mit 50% Silber, die nur wenig Wasserstoff hindurchläßt, bleibt ganz unverändert, abgesehen von einer leichten Ausbeulung, die manchmal zu beobachten ist. Bei den durchlässigen Legierungen mit 30% und 40% Silberzusatz treten auf beiden Seiten kleine Höckerchen auf. Diese Höckerchen erscheinen nicht nur beim Diffundieren ins Vakuum, sondern auch, wenn auf der anderen Seite des Bleches sich Flüssigkeit befindet. Ob sie bei Beladung der Legierungen mit gasförmigem Wasserstoff auftreten, erscheint fraglich. Graham[1]) hat eine Legierung von 5 Teilen Palladium und 4 Teilen Silber beladen. Dieser Silberzusatz liegt unterhalb der Einwirkungsgrenze. Er behauptet aber, daß keine sichtbare Veränderung der Legierung eintritt. Vermutlich hängen die Aufblähungen mit einer von Bodenstein[2]) beobachteten Erscheinung zusammen. Bei der Diffusion kathodischen Wasserstoffs durch Eisen zeigten sich immer besonders angegriffene Stellen. Walzlinien traten deutlich hervor. Das beruht nach Bodenstein auf folgendem: Im Eisen sind Hohlräume. Nun diffundiert der Wasserstoff bis zu vielen Atmosphären durch das Eisen in diese hinein, bis sie platzen und der Oberfläche ein rauhes Aussehen geben.

3. Potentialmessungen.

a) Methode.

Durch volumetrische Messung des diffundierten Wasserstoffs haben wir dessen Diffusionsgeschwindigkeit durch das Palladium und seine Silberlegierungen ermittelt und eine Abhängigkeit der diffundierten Mengen von der Silberkonzentration erhalten, die den schon bekannten Eigenschaften der Legierungen entspricht. Es soll jetzt eine zweite Methode zur Messung der Diffusionsgeschwindigkeit in den Dienst unserer Sache gestellt werden.

---

[1]) Phil. Mag. Ser. 4, 32, 401, 1866.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 517, 1922.

Von Hoitsema[1]) ist gefunden, daß für den von Palladium aufgenommenen Wasserstoff die Gasgesetze gelten Es handelt sich also offenbar um eine feste Lösung des Wasserstoffs im Palladium, wenigstens zum Teil. Die gelöste Menge ist bei kleinen Konzentrationen annähernd proportional der Wurzel aus dem Druck, bei größeren proportional dem Druck selbst. Ein Teil des Wasserstoffs ist also jedenfalls nicht als Molekül, sondern als Atom im Palladium vorhanden. Sieverts[2]) hat dasselbe für den Wasserstoff in den Mischkristallen: Palladium-Gold, Palladium-Silber, Palladium-Platin, sowie in Eisen, Nickel, Kupfer und anderen Metallen gefunden. Auch hier ist also der Wasserstoff atomar in dem Metall vorhanden. Dieser atomare Zustand macht sich beim Palladium und den Palladium-Silber-Legierungen schon bei gewöhnlicher Temperatur dadurch geltend, daß der diffundierende Wasserstoff chemische Reduktionswirkungen auch dort auszuüben vermag, wo molekularer dazu nicht imstande ist. Ferner ist der diffundierende, in den Metallen gelöste Wasserstoff elektromotorisch wirksam. Er hat also das Bestreben, als positives Ion in Lösung zu gehen. Seine Lösungstension ändert das Potential des Metalles nach negativen Werten. Diese Eigenschaft kann man benutzen, um die Diffusion elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs zu messen. Die Methode ist bereits von Helmholtz und Root[3]) verwendet worden. Ihre Untersuchungen sind von Nernst und Lessing[4]) wieder aufgenommen. Vor kurzem haben G. C. Schmidt und Lücke[5]) deren Versuchsanordnung wieder benutzt. Sie ist im Prinzip folgende. Das zu untersuchende Blech bildet die Trennungswand zwischen den Hälften eines U-Rohres. In dessen einem Schenkel wird an dem Blech als Kathode Wasserstoff entwickelt. Durch Diffusion ruft dieser auf der anderen Seite des Bleches Potentialänderung hervor, die durch ein Elektrometer gegen eine Normalelektrode gemessen wird. Aus der Art der Potentialänderung nach Stromschluß und nach Stromöffnung lassen sich Schlüsse ziehen auf Diffusion und Absorption, ebenso aus der Abhängigkeit der Potentialänderung von Plattendicke und Stromdichte.

Ich will kurz zusammenstellen, was sich aus theoretischen Erwägungen heraus über die Potentialänderung und die Diffusion sagen läßt.

Wenn ein Gas durch ein Metall diffundiert im Sinne wahrer Diffusion, d. h., wenn es eine feste Lösung mit dem

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 1, 1895.
[2]) Sieverts, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 707, 1910. Zeitschr. f. an. u. allg. Chem. 92, 329, 1915.
[3]) Helmholtz, Wiss. Abhandlg. 1, 835.
[4]) Nachr. d. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen 1902, 146.
[5]) Zeitschr. f. Phys. 8, 152, 1922.

Metall bildet, gilt für dieſen Vorgang die Differentialgleichung der Wärmeleitung:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Der Diffuſionsſtrom geht dabei in Richtung der x-Achſe. D iſt der Diffuſionskoeffizient, c die Konzentration, z die Zeit. Nernſt und Leſſing haben durch Feſtſetzung geeigneter Grenzbedingungen die Beziehung abgeleitet, daß die Zeit, die von Beginn der Gasentwicklung verſtreicht, bis auf der anderen Seite des Bleches die Gaskonzentration einen beſtimmten Wert erreicht, umgekehrt proportional der Plattendicke iſt. Für uns kommt dieſes Geſetz nicht in Betracht, da wir die Blechdicke nicht variieren werden.

Aber eine andere Beziehung, das Fick'ſche Diffuſionsgeſetz, iſt für unſere Betrachtungen nützlich. Es folgt leicht aus der Wärmeleitungsgleichung. Wenn wir mit dn die Gasmenge bezeichnen, die in der Zeit dz durch den Querſchnitt q fließt, ſo iſt $\frac{dn}{q \cdot dx} = c$ gleich der Gaskonzentration in dem betreffenden Raumelement $dv = q \cdot dx$. Wir ſetzen dies in unſere Gleichung ein:

$$\frac{\partial \frac{\partial n}{q \partial x}}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x \partial z} = D \cdot q \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Wenn wir jetzt annehmen, daß der Diffuſionsvorgang ſtationär geworden iſt nnd nach x integrieren, erhalten wir bis auf eine Konstante:

$$\frac{\partial n}{\partial z} = D \cdot q \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Dies iſt die geſuchte Gleichung. D iſt alſo die Gasmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querſchnitt 1 wandert, wenn das Konzentrationsgefälle gleich 1 iſt.

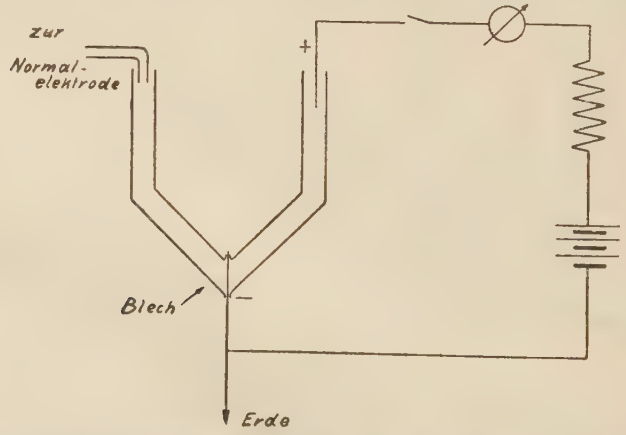
Die Potentialänderung auf der Seite des Bleches, auf der kein Gas entwickelt wird, iſt nun bei ein und demſelben Metall proportional der Konzentration des Waſſerſtoffs in der Metalloberfläche. Iſt das Produkt $D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$ groß, ſo wird ſich ſofort nach Beginn der Gasentwicklung eine Potentialänderung zeigen, wenn das Gas nicht ebenſo ſchnell in den Elektrolyten diffundiert, wie es nachgeliefert wird. Dieſe Potentialänderung wird bei weiterer Gasentwicklung noch zunehmen, wenn die wirkſame Gaskonzentration größer wird. Das wird insbeſondere der

Fall ſein, wenn die Löslichkeit des Waſſerſtoffs in dem Metall groß iſt. Dann iſt auch $\frac{\partial c}{\partial x}$ · groß. Auf jeden Fall mißt man aber in dem Potential nur die in der Oberfläche des Bleches vorhandene Gaskonzentration. Dieſe wird naturgemäß mit der Zeit einen ſtationären Wert annehmen, bei dem die in die Löſung diffundierende Waſſerſtoffmenge gleich der aus dem Blech nachgelieferten iſt. Wenn die Diffuſion innerhalb des Metalles langſam erfolgt und nur wenig Gas von dem Blech abſorbiert wird, ſo iſt die maximale Potentialänderung klein und vielleicht überhaupt nicht meßbar.

Da das Palladium und die Palladium-Silberlegierungen mit 70 % und 60 % Palladium ein großes Löſungsvermögen für Waſſerſtoff haben und außerdem, wie unſere Verſuche gezeigt haben, ſehr durchläſſig für elektrolytiſch an ihnen entwickelten Waſſerſtoff ſind, ſo wird man bei ihnen eine ſtarke Potentialänderung bekommen. Der Grenzwert oder ein beſtimmter Potentialabfall wird umſo ſchneller erreicht ſein, je größer die Durchläſſigkeit iſt. Bei der Legierung mit 50 % Palladium können wir nur einen geringen Potentialabfall erwarten, da einerſeits die Durchläſſigkeit, wenn auch volumetriſch meßbar, doch ſehr gering iſt, andererſeits aber auch das Löſungsvermögen dieſer Legierung für Waſſerſtoff, wie ſchon erwähnt, ſehr klein iſt.

b) Verſuche.

Zu den Meſſungen wurde folgende Apparatur benutzt, die ähnlich der von Schmidt und Lücke angegebenen iſt (Fig 5).



Das zu unterſuchende Blech von 0,1 mm Dicke wurde mit Pizein zwiſchen zwei Röhrchen gekittet und geerdet. In dem einen Gefäß wurde mit

Hilfe einer Platinanode und einer Batterie mit bekannter, innerhalb einer Verſuchsreihe konſtanter Stromdichte 1n Schwefelſäure als Löſung oberhalb der Umkehrkonzentration elektrolyſiert. Das andere Röhrchen enthielt gleichfalls 1 n Schwefelſäure und ſtand mit einer 0,1 n Kalomelelektrode durch eine Flüſſigkeitskette in Verbindung. Das Potential des Bleches gegen die Normalelektrode wurde nach der Kompenſationsmethode gemeſſen. Dabei diente ein Kapillarelektrometer als Nullinſtrument. Die gemeſſenen Werte wurden auf die Waſſerſtoffelektrode als Nullpunkt umgerechnet. Die 0,1 n Kalomelelektrode wurde dabei zu + 0,337 Volt gegen die Waſſerſtoffelektrode angenommen. Die gemeſſene Spannung des Bleches gegen die Normalelektrode vermehrt um + 0,337 Volt ergibt die Spannung des Bleches gegen die Waſſerſtoffelektrode.

Bei den Meſſungen ergab ſich, daß man, um die Unterſchiede in der Durchläſſigkeit deutlich herauszubekommen, immer neue, ungebrauchte Bleche verwenden mußte. Schon mit Waſſerſtoff beladene Bleche ergaben keine eindeutigen Reſultate mehr.

Es wurden zwei Verſuchsreihen gemacht, die in Fig. 6 und 7 dargeſtellt ſind. Zu den Kurven iſt folgendes zu bemerken. Auf den Ordinaten iſt das Potential in Volt, auf der Abſziſſe die Zeit in Minuten aufgetragen. H_2 bedeutet Beginn der Waſſer-

Fig. 6.

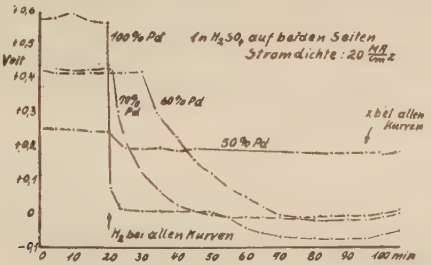
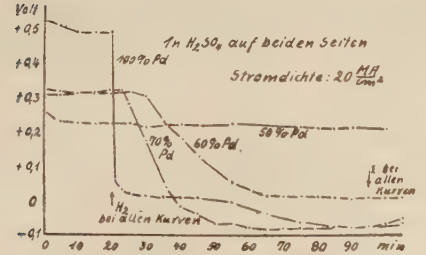


Fig. 7.



ſtoffentwicklung, x ihr Ende. Vor Beginn der Waſſerſtoffentwicklung wurde zunächſt eine Zeitlang das Potential des Bleches verfolgt, bis es konſtant geworden war. Nach Unterbrechung der Elektrolyſe wurde noch für kurze Zeit die weitere Potential-

änderung der Bleche verfolgt. Dabei ergab ſich nur ein ſehr ſchwacher Anſtieg, wie wegen der großen Löslichkeit des Waſſerſtoffs zu erwarten war. Im übrigen zeigen die Kurven mit aller Deutlichkeit, daß der Potentialabfall am ſteilſten beim reinen Palladium iſt. Mit ſteigendem Silbergehalt werden die Kurven flacher, bis ſchließlich bei 50 % Silberzuſatz faſt gar keine Potentialänderung mehr vorhanden iſt. Nach den früheren Ueberlegungen iſt daraus zu ſchließen, daß beim reinen Palladium die Durchläſſigkeit für Waſſerſtoff am größten iſt und daß ſie mit ſteigendem Silbergehalt abnimmt, um ſchließlich bei 50 % Silber ſo klein zu werden, daß infolge der geringen Löslichkeit des Waſſerſtoffs in dieſer Legierung die elektromotoriſch wirkſame Gaskonzentration ſehr gering iſt. Beide Verſuchsreihen laſſen dieſe Schlüſſe ohne weiteres zu. Damit ſind die volumetriſchen Meſſungen vollkommen beſtätigt, und das geſteckte Ziel iſt erreicht. Zu den Kurven iſt aber ſonſt noch einiges zu ſagen.

Die beiden Kurven für das reine Palladium, die ſehr gut übereinſtimmen, zeigen einen ſofort einſetzenden ſteilen Potentialabfall, der bis zum Potential der Normalwaſſerſtoffelektrode hinabgeht. Der vom reinen Palladium zuerſt aufgenommene Waſſerſtoff diffundiert ſo raſch, daß er gleich nach dem Stromſchluß auf der anderen Seite des Metalles zur elektromotoriſchen Wirkſamkeit gelangt. Dann bleibt das Potential etwa 35 Minuten konſtant, worauf ein zweiter flacher Potentialabfall von etwa 0,08 Volt einſetzt. Zugleich treten auf der Elektrolyſenſeite die Gasbläschen zahlreicher auf, während ſich auf der Potentialſeite Gasblaſen zu bilden beginnen, die ſchnell zu ſolcher Größe anwachſen, daß ſie emporſteigen. Das Palladium iſt offenbar mit Waſſerſtoff geſättigt. Dieſer zunächſt etwas merkwürdige zweite Potentialabfall zu negativen Werten läßt ſich deuten, wenn man beachtet, welche Spannungen zur Abſcheidung von Waſſerſtoff am Palladium nötig ſind. Nach Coehn und Dannenberg [1]) erfolgt die Entladung des Waſſerſtoffs am waſſerſtofffreien Palladium bei einer Spannung, die unter dem reverſiblen Potential liegt. Dabei wird aber der entladene Waſſerſtoff ſofort atomar vom Palladium aufgenommen. Zur Bildung gasförmigen Waſſerſtoffs, die erſt eintritt, wenn das Palladium mit Waſſerſtoff geſättigt iſt, iſt dagegen eine erhebliche Ueberſpannung erforderlich. Unter Wirkung der Ueberſpannung ſammelt ſich der Waſſerſtoff im Palladium zu Drucken an, die erheblich über Atmoſphärendruck liegen. Man ſieht dies daran, daß das Blech nach Unterbrechung des Stromes noch lange Zeit Gas wieder abgibt. Der im Palladium unter dieſem Ueberdruck vorhandene Waſſerſtoff kann nun, da infolge der großen Diffuſionsgeſchwindigkeit des Waſſerſtoffs im Palladium ſehr bald im ganzen Blech Druck-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 618, 1901.

anſtieg eintritt, dem Palladium auch auf der Meßſeite ein Potential verleihen, das negativer iſt als das der Normalwaſſerſtoff-Elektrode bei Atmosphärendruck. Bei der Legierung mit 70% Palladium ſetzt der Potentialabfall etwa 2 Minuten nach Beginn der Waſſerſtoffentwicklung ein, bei der mit 60% Palladium gar erſt nach 10 Minuten. Je länger es dauert, bis ein Potentialabfall erfolgt, umſo langſamer diffundiert der Waſſerſtoff. Auch bei dieſen Legierungen bemerkte man auf der Potentialſeite nach längerer Elektrolyſe Gasbläschen. G. C. Schmidt und Lücke[1]) beobachteten auch in einem Falle bei dünner Platinfolie Gasblaſen auf der Potentialſeite. Es hatten ſich da aber Poren in dem Blech gebildet, die ſie mit bloßen Auge ſehen konnten. Das kommt hier ſicher nicht in Frage. Vielmehr ist die Durchläſſigkeit der Legierungen ſo groß, daß der Waſſerſtoff gasförmig auf der anderen Seite erſcheint.

III. Diffuſion des Waſſerſtoffs durch Metalle in Abhängigkeit von der Natur des Elektrolyten.

1. Palladium-Silberlegierungen.

Im zweiten Teil der Arbeit handelt es ſich darum, die von Michelssen gefundene Abhängigkeit der Diffuſion des elektrolytiſchen Waſſerſtoffs durch eine Palladium-Silberkathode (mit 40% Silber) von der Natur des Elektrolyten mit der Potentialmeßmethode nachzuprüfen und auch andere Metalle, Eiſen und Platin, in dieſer Hinſicht zu unterſuchen.

Wie ſchon in der Einleitung erwähnt, hat Michelssen feſtgeſtellt, daß die in einer beſtimmten Zeit durch eine Palladiumſilberkathode hindurchwandernde Waſſerſtoffmenge abhängt von dem Elektrolyten, aus dem man das Gas entwickelt. Und zwar hängt die diffundierte Menge von der elektroſtatiſchen Ladung der Gasblaſen in dem betreffenden Elektrolyten ab. Diese Ladung ergibt ſich aus den Mozer'ſchen Kurven. Nimmt man Schwefelſäure als Elektrolyten, ſo ſind in ſehr verdünnten Löſungen die Blaſen negativ geladen, werden alſo von der Kathode abgeſtoßen. Bei Ueberſchreiten der Umkehrkonzentration — die von der Stromdichte abhängt — kehrt ſich die Ladung um. Die poſitiven Blaſen werden von der negativen Kathode angezogen. Bei negativer Gasladung iſt nun die diffundierte Waſſerſtoffmenge bedeutend geringer als bei poſitiver. In letzterem Fall wird zwar der atomar abſorbierte Anteil derſelbe ſein. Aber der aus dem

[1]) Th. Lücke, Diss. Münster 1919.

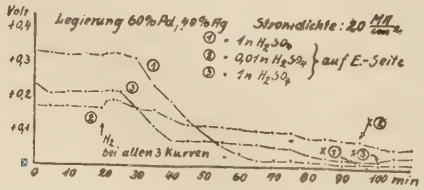
molekularen Gaszuſtande abſorbierte Teil wird wachſen, da die Blaſen infolge ihrer Aufladung feſt an die Kathode gepreßt werden.

Michelssen hat dieſe Feſtſtellung durch volumetriſche Meſſung der diffundierten Waſſerſtoffmenge gemacht. Die ſchon beſchriebene Methode der Potentialmeſſung erſcheint geeignet, dieſe Ergebniſſe genauer zu unterſuchen. Wenn die Blaſen elektroſtatiſch von der Kathode abgeſtoßen werden, abſorbiert das Blech molekulares Gas ſehr wenig oder überhaupt nicht. Bei haftenden Blaſen wird aus dieſen auch noch Gas abſorbiert. Daher wird die Gaskonzentration in der Elektrolyſenſeite des Bleches bei poſitiver Gasladung größer ſein als bei negativer. Im letzten Fall iſt daher das Konzentrationsgefälle im Blech kleiner, ſo daß die pro Zeiteinheit diffundierende Waſſerſtoffmenge nach dem Fick'ſchen Diffuſionsgeſetz ebenfalls kleiner iſt. Es bildet ſich infolgedeſſen auf der Potentialmeßſeite eine kleinere Gaskonzentration im Blech aus. Dieſer proportional iſt aber die Potentialänderung, ſo daß der Wert des Grenzpotentials bei nicht haftenden Blaſen nicht ſo tief liegt wie bei elektroſtatiſch an die Kathode gepreßten.

Zu den Meſſungen wurde die ſchon im erſten Teil der Arbeit beſchriebene Apparatur benutzt. Die Lölungen wurden folgendermaßen gewählt. Auf der Meßſeite befand ſich ſtets 1 n Schwefelſäure. Auf der Elektrolyſenſeite dagegen wurde die Löſung variiert. Und zwar wurde abwechſelnd eine Löſung mit poſitiver Gasladung und eine ſolche mit negativer unterſucht, als Vertreter der erſten Art 1 n Schwefelſäure, als Vertreter der zweiten Art meiſtens 0,01 n Schwefelſäure. Nach Michelssen liegt nämlich die Umkehrkonzentration bei den in Frage kommenden Stromdichten bei etwa 0,2 bis 0,5 n Schwefelſäure. Die Legierung blieb während einer Verſuchsreihe eingekittet. Nach jedem Verſuch wurde die Löſung entfernt und das Gefäß mit doppelt deſtilliertem Waſſer ausgeſpült. Nach etwa 20 Stunden war der Waſſerſtoff ſo weit aus dem Blech heraus diffundiert, daß eine neue Meſſung vorgenommen werden konnte.

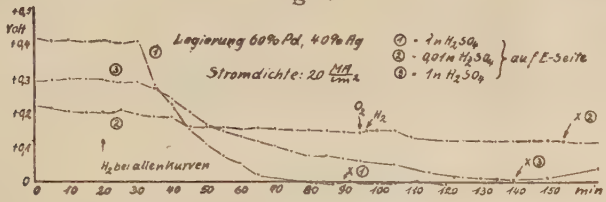
Zunächſt eine Reihe mit einer Legierung von 60 % Palladium und 40 % Silber.

Fig. 8.



Mit einer zweiten Kathode wurden die Meſſungen wiederholt.

Fig. 9.



Schließlich wurde mit einer dritten Elektrode derſelben Zuſammenſetzung eine etwas längere Meßreihe durchgeführt.

Fig. 10.

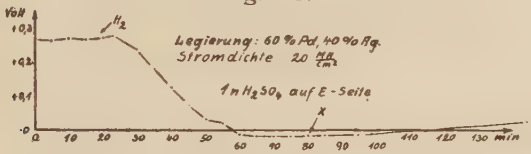


Fig. 11.

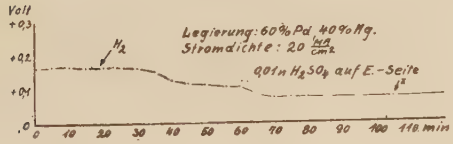


Fig. 12.

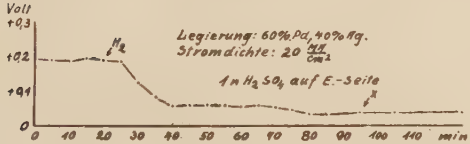


Fig. 13.

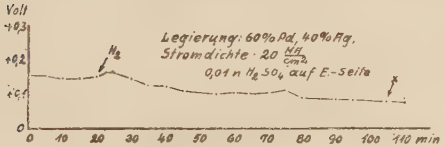
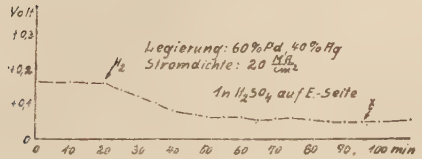


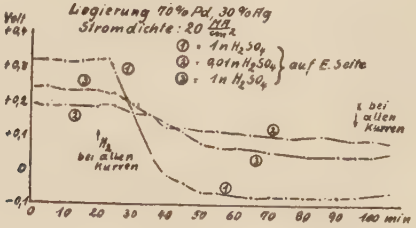
Fig. 14.



Die drei Reihen zeigen ganz deutlich den erwarteten Effekt. Bei Elektrolyse von 0,01 n Schwefelsäure ist der Potentialabfall bedeutend langsamer als bei Entwicklung des Wasserstoffs aus 1 n Schwefelsäure.

Legierungen mit 70% Palladiumgehalt wurden in gleicher Weise untersucht. Zunächst eine kurze Reihe:

Fig. 15.



Sodann eine zweite lange Reihe mit einer anderen Elektrode mit 70% Palladium.

Fig. 16.

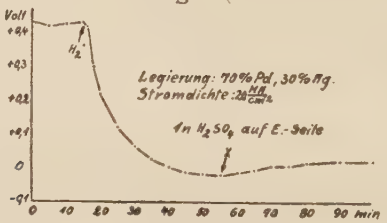


Fig. 17.

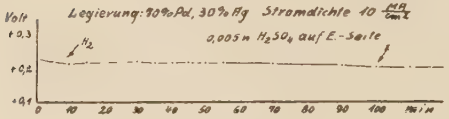


Fig. 18.

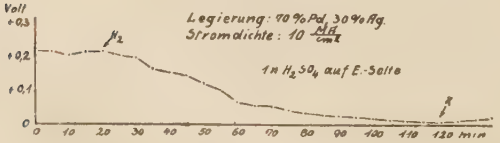


Fig. 19.

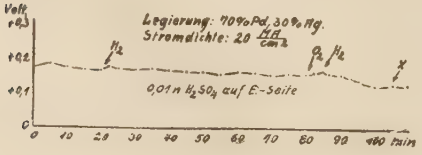


Fig. 20.

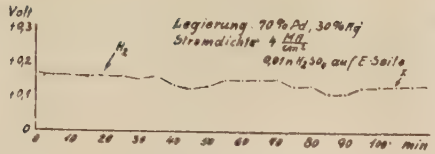


Fig. 21.

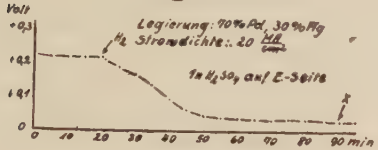
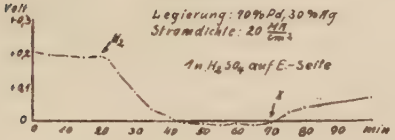


Fig. 22.



Die Kurven zeigen sehr deutlich die Abhängigkeit der Potentialänderung von der Konzentration der Schwefelsäure, aus der man den Wasserstoff entwickelt. In den 1 n Schwefelsäurelösungen wurde fast immer das Wasserstoffpotential vollständig erreicht, in 0,01 n Schwefelsäure und noch verdünnterer Säure dagegen nicht. Die Voraussagen aus unserer Theorie sind also vollständig bestätigt.

In allen Fällen zeigten sich auf der Seite des Bleches, auf der das Potential gemessen wurde, nach einiger Zeit Gasbläschen. Auch wenn der Wasserstoff aus 0,01 n Schwefelsäure entwickelt wurde, die gemessene Potentialänderung also nur gering war, zeigten sich schließlich feine Bläschen. Allerdings waren sie kleiner und weniger zahlreich als bei der 1 n Schwefelsäure. Dies zeigt aber deutlich, daß tatsächlich Gas diffundiert ist, also nicht etwa eine Art Passivität die Diffusion verhindert hat. Die diffundierenden Gasmengen waren aber so gering, daß eine elektromotorisch wirksame Gaskonzentration sich auf der Potentialseite nur langsam ausbilden konnte. Das Gas diffundierte fast ebenso schnell aus dem Blech in den Elektrolyten wie es von der anderen Seite des Bleches nachgeliefert wurde. Weiter ist zu bemerken, daß das Anfangspotential umso tiefer lag, je öfter das Blech benutzt wurde. Besonders bei der dritten Versuchsreihe mit einer 60 % Palladium enthaltenden Elektrode tritt dies hervor. Man kann das erklären durch die nahe liegende Annahme, daß der Wasserstoff sich immer mehr in dem Blech ansammelt. Mit sinkendem Anfangspotential werden auch die Unterschiede zwischen der 1 n und 0,01 n Schwefelsäure kleiner. Sie bleiben aber deutlich.

Die Potentialmeßmethode ist also sehr gut brauchbar, um die Unterschiede in den Diffusionsgeschwindigkeiten, die von der verschiedenen elektrischen Ladung der Gasblasen herrühren, zu verfolgen. Die volumetrischen Messungen sind vollkommen bestätigt.

2. Eisen.

Interessant erschien es nun, zu untersuchen, ob beim Eisen sich die Abhängigkeit der Diffusion des kathodisch entwickelten Wasserstoffs von Konzentration und Natur des Elektrolyten gleichfalls nachweisen läßt. Nur wenn an der Diffusion auch der gasförmig erscheinende Wasserstoff beteiligt ist, kann das der Fall sein.

Die Diffusion elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs durch Eisen ist schon von Bellati und Lussana[1]) untersucht. Sie fanden, daß der Wasserstoff sich auf der anderen Seite der Kathode bis zu mehreren Atmosphären Druck bringen läßt. Auch dann scheint die Diffusion noch kein Ende zu haben. Sie stellten außerdem die damals unerklärliche Tatsache fest, daß aus Alkali kommender Wasserstoff in geringerer Menge diffundiert als solcher aus Säuren. Winkelmann[2]) hat ähnliche Versuche gemacht. Er benutzte nur Natronlauge als Elektrolyten. In neuerer Zeit sind von Schmidt und Lücke[3]) Versuche über die Diffusion von Wasserstoff durch Eisen veröffentlicht. Das Diffundieren des Gases wurde dabei nach der Methode der Potentialmessung festgestellt. Daneben wurde aber auch volumetrisch gemessen. Schließlich ist auch von Bodenstein[4]) das Problem untersucht. Dieser maß die diffundierte Menge gleichfalls volumetrisch und elektrolysierte eine „saure" Lösung. Er hat bei allen Versuchen eine Lösung von Kaliumnitrat benutzt, die an Essigsäure 0,5 normal war. In Schwefelsäure wurden ihm die benutzten Eisenrohre zerstört. Natronlauge „verstopfte" bald das Eisen. Meine Messungen wurden sowohl volumetrisch wie mit Potentialmessung durchgeführt.

Zu den volumetrischen Versuchen wurde die im Anfang dieser Arbeit beschriebene Apparatur benutzt Als Kathoden standen Elektrolyteisenbleche von 0,05 mm Dicke zur Verfügung, die von Herrn Dr. Duhme nach seinem Verfahren[5]) hergestellt und uns freundlichst zur Verfügung gestellt waren. Um Schwefelsäure und Kalilauge bei demselben Blech verwenden zu können, ohne das Blech zu entfernen, mußte eine alkali- und säurefeste Kittung ausfindig gemacht werden, die zugleich Vakuum hielt. Schließlich,

[1]) Atti dell' Instituto Veneto 7, Tom. 1, 1216, 1890; Tom. 2, 987, 1891.
[2]) Ann. d. Phys. 17, 589, 1905.
[3]) Zeitschr. f. Phys. 8. 152, 1922.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 28. 517, 1922.
[5]) Wiss. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern 3. Bd., Heft 2. pag. 39, 1923/24.

nach mannigfachen Verſuchen, erwies es ſich als das Praktiſchſte, die Bleche wieder mit Pizein aufzukitten und das Pizein mit einem Paraffinüberzug zu verſehen. Wenn man geſchmolzenes Paraffin mit einem feinen Pinſel vorſichtig aufträgt, gelingt der Ueberzug, ohne daß die Kathodenfläche verunreinigt wird.

Die Meſſungen wurden genau wie im erſten Teil der Arbeit bei den Legierungen ausgeführt. Mit ein und demselben Blech wurde nacheinander eine ganze Reihe von Löſungen durchgemeſſen. Und zwar wurde meiſtens abwechſelnd eine Löſung, in der die Gasblaſen ſtark poſitiv geladen ſind, und eine ſolche, in der ſie negative oder nur ſehr ſchwach poſitive Ladung tragen, unterſucht. Damit die Löſungen das Eiſen nicht angreifen konnten, wurden ſie erſt eingefüllt, nachdem Spannung an die Elektroden gelegt war. Unterbrochen wurde die Elektrolyſe, indem die Flüſſigkeit bei noch eingeſchaltetem Strom abgeſaugt wurde. Das Blech wurde dann ſofort mit doppelt deſtilliertem Waſſer geſpült und vorſichtig mit Filtrierpapier trocken getupft.

Ein Eiſenblech von 0,05 mm Dicke, bei dem die von Kitt freie Fläche auf der Kathodenunterſeite 0,2 cm^2 betrug, ergab bei einer Stromdichte von 28 M.A./cm^2 die Reſultate der Tabelle III.

Tabelle III.

Löſung	Druck in mm Hg nach 24 Stund.
1 n KNO_3 0.5 n an Essigsäure	12
1 n H_2SO_4	106
0,01 n H_2SO_4	1,5
1 n H_2SO_4	73
1 n KNO_3 0,5 n an Essigsäure	3,5

Die Verſuche zeigen ſehr deutlich den erwarteten Unterſchied. Aus 1 n Schwefelſäure, wo die Gasblaſen ſtark poſitiv geladen ſind, iſt der Druck in 24 Stunden auf 73 bezw. 106 mm geſtiegen, aus 0,01 n Schwefelſäure, wo die Blaſen ſtark negativ geladen ſind, nur auf 1,5 mm. Die von Bodenſtein verwendete Löſung: 1 n Kaliumnitrat an Eſſigſäure 0,5 normal iſt zwar zunächſt ſchwach ſauer, doch gleich nach Stromſchluß an der Kathode deutlich alkaliſch, wie ein Zuſatz von Phenolphtalein zeigt. Die dort entſtehenden Blaſen tragen alſo keine oder nur ſehr ſchwache Ladung, die Verhältniſſe ſind daher zum Studium der Diffuſion des Waſſerſtoffs ſehr ungünſtig gewählt.

Erwähnt ſei, daß das Eiſen in ſehr verdünnter Schwefelſäure nach längerem Gebrauch als Kathode einen dunklen, leicht ab-

wiſchbaren Ueberzug zeigt, der vermutlich aus zerſtäubtem Eiſen beſteht. Daß er für die Beurteilung der Verſuche nicht von weſentlicher Bedeutung iſt, geht daraus hervor, daß auch Kalilauge, aus der ein Anflug nicht erſcheint, ſich der Erwartung entſprechend verhält. Aus der folgenden Verſuchsreihe iſt das zu entnehmen. Das Blech war wieder 0,05 mm dick. Die untere Kathodenfläche betrug 0,2 cm^2. Die Stromdichte war 28 M.A./cm^2. Tabelle V zeigt eine weitere Verſuchsreihe mit einem 0,05 mm dicken Eiſenblech bei 28 M.A./cm^2 Stromdichte und einer unteren Kathodenfläche von 0,2 cm^2.

Tabelle IV

Lösung	Druck in mm Hg nach 24 Stund.
1 n H_2SO_4	114
1 n H_2SO_4	149
0,005 n H_2SO_4	< 0,5
1 n H_2SO_4	93,5
0,01 n H_2SO_4	< 0,5
1 n H_2SO_4	68
1 n H_2SO_4	85,5
0,01 n KOH	2
1 n H_2SO_4	68
0,1 n KOH	4,5
0,01 n H_2SO_4	3,5

Tabelle V.

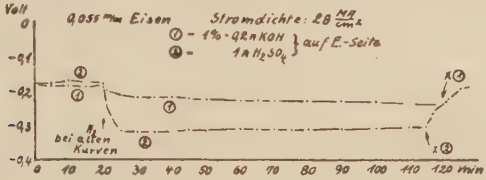
Lösung	Druck in mm Hg nach 24 Stund.
0,01 n KOH	0,5
1 n H_2SO_4	178
0,1 n H_2SO_4	45
0,01 n H_2SO_4	2
1 n H_2SO_4	159

Bemerkenswert an dieſer Reihe iſt, daß bei 0.1 n Schwefelſäure noch deutliche, wenn auch gegenüber der 1 normalen Löſung verringerte Diffuſion gefunden wurde. Ein ſchwarzer Anflug bildete ſich nicht.

Die Diffuſion des Waſſerſtoffs durch das Eiſen wurde nun auch durch Meſſen der Potentialänderung auf der anderen Seite des Bleches verfolgt. Die Verſuche wurden in der ſchon beſchriebenen Anordnung ausgeführt. Nur ließ ſich jetzt die Pizeinkittung nicht verwenden, da Pizein von Alkali aufgelöſt wird. Es wurden daher die beiden U-Rohrhälften mit einem guten Schliff verſehen. Dieſer wurde leicht gefettet, und das Blech zwiſchen den Schliff gelegt. Mit Klammern wurden die beiden Rohrhälften feſt zuſammengepreßt, ſo daß die Apparatur waſſerdicht war. Das Blech ragte auf allen Seiten aus dem Schliff hervor. Eine leitende Flüſſigkeitsſchicht konnte sich daher zwiſchen den beiden Gefäßhälften nicht ausbilden.

Es wurden mit einem 0,055 mm dicken Blech zwei Meſſungen ausgeführt. Die Stromdichte betrug 28 M.A. pro cm².

Fig. 23.



Es wurde 1 %ige Kalilauge auf der Potentialſeite benutzt. Auf der Elektrolyſenſeite wurde zunächſt dieſelbe Löſung elektrolyſiert (1). Dies entſpricht genau der Verſuchsanordnung und den Verſuchsbedingungen von Fräulein Lücke. Dann wurde an demſelben Blech, das eingeſpannt blieb, 1 n Schwefelſäure elektrolyſiert (2). Deutlich iſt der Potentialabfall der Kurve (2) größer und ſteiler als der der Kurve (1). Damit ſind die volumetriſchen Meſſungen beſtätigt. Es ergibt ſich aus allem, daß auch beim Eiſen der Waſſerſtoff ſtärker diffundiert, wenn die Blaſen ſtark poſitiv geladen ſind, als bei gar nicht oder gar negativ geladenem Gas. Damit iſt alſo ſicher geſtellt, daß Eiſen den Waſſerſtoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur im Entſtehungszuſtand, ſondern auch aus dem molekularen gasförmigen Zuſtand aufzunehmen vermag.

3. Platin.

Die Diffuſion elektrolytiſch entwickelten Waſſerſtoffs durch Platin bei Zimmertemperatur iſt ein umſtrittenes Problem. Zuerſt hat wohl Root[1]) auf Veranlaſſung von Helmholtz Verſuche darüber angeſtellt. Er verwendete die oben beſchriebene Potentialmeßmethode und kam zu dem Ergebnis, daß tatſächlich eine

[1]) loc. cit.

wahre Diffuſion ſtattfindet. Dann haben ſich Nernſt und Leſſing[1]) mit dem Vorgang befaßt. Sie benutzten im Prinzip die Helmholtz'ſche Methode, platinierten jedoch noch die Seite, auf der das Gas elektrolytiſch entwickelt wurde. Sie fanden bei 0,3 mm dicken Blechen keinen Potentialabfall. Bei dünnen Blechen von 0,036 mm Dicke war ein ſolcher zu bemerken. Dieſer Potentialabfall kann ihrer Anſicht nach nicht von Waſſerſtoff herrühren, der durch das kompakte Metall gegangen iſt. Sonſt müßte man iher Meinung nach auch bei dickeren Blechen bei genügend langer Elektrolyſe einen Potentialabfall bemerken. Das iſt aber nicht der Fall. Daher nehmen ſie an, daß die dünne Platinfolie Poren hat, durch die der Waſſerſtoff hindurchgeht. Schmidt und Lücke[2]) haben die Nernſt'ſchen Verſuche wieder aufgenommen. Sie bekommen bei nicht platinierten 0,02 und 0,03 mm dicken Blechen in der Helmholtz'ſchen Anordnung wie dieſer einen Potentialabfall und deuten ihre und die Nernſt'ſchen Verſuche mit dickeren Blechen — ſie ſelbſt haben keine Verſuche mit dickeren Blechen unternommen — folgendermaßen. Es findet eine wahre Diffuſion des elektrolytiſch abgeſchiedenen Waſſerſtoffs durch die Platinkathoden ſtatt. Dieſer entweicht anf der anderen Seite wieder in die Löſung. Durch die dicken Bleche diffundiert der Waſſerſtoff nun ſo langſam, daß ſich auf der Potentialmeßſeite keine wirkſame, eine Potentialänderung hervorrufende Gaskonzentration in der Platinoberfläche herſtellt. Durch dünne Bleche diffundiert dagegen der Waſſerſtoff ſo ſchnell, daß eine elektromotoriſch wirkſame Waſſerſtoffkonzentration ſich ausbilden kann und ein Potentialabfall bemerkbar iſt.

Schmidt und Lücke haben, wie ſchon erwähnt, dieſelben Verſuche auch mit Eiſenblechen durchgeführt. Aus dem gleich ſchnellen Potentialabfall bei Eiſen und Platin ſchließen ſie, daß beide Metalle gleich durchläſſig für elektrolytiſch an ihnen entwickelten Waſſerſtoff ſind.

Dieſes Ergebnis erſcheint merkwürdig und ſteht mit Unterſuchungen anderer Forſcher, z. B. Bodenſtein[3]) in Widerſpruch. Eiſen muß bedeutend durchläſſiger für Waſſerſtoff ſein als Platin. Um dies ſicher zu ſtellen, wurden volumetriſche Meſſungen des durch Eiſen und Platin gleicher Dicke hindurchdiffundierenden Waſſerſtoffs vorgenommen. Dabei ergab ſich folgendes.

Tabelle VI.

	Druckänderung in mm Hg nach 24 Stunden bei			
Lösungen	Eisen 0,05 mm	Platin 0,05 mm	Eisen 0,02 mm	Platin 0,02 mm
1 n H_2SO_4	114	0,5	360	1
1 n H_2SO_4	148	1	222	1

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

Die Stromdichte betrug bei allen Verſuchen 28 M.A./cm². Wie zu erwarten, iſt die Diffuſion durch Eiſen ganz bedeutend größer als durch Platin. Zugleich zeigt die ſehr geringe Druckänderung beim Platin von 0,02 mm Dicke, die nur während der Elektrolyſe eintrat, daß anſcheinend Poren in der von uns verwendeten Platinfolie nicht vorhanden ſind.

Vom Standpunkt unſerer bisherigen Unterſuchungen fällt uns an den Meſſungen von Schmidt und Lücke nun ſofort auf, daß ſie beim Eiſen auf beiden Seiten des Bleches 1 %ige Kalilauge verwendet haben, beim Platin dagegen 1,5 %ige Schwefelſäure. Nach unſerer Theorie könnte ſich nun die Verſchiedenartigkeit der Löſung in folgender Weiſe geltend machen. In 1 %iger Kalilauge ſind die Waſſerſtoffblaſen ſchwach poſitiv geladen oder neutral, in 1,5 %iger (= 0,309 n) Schwefelſäure dagegen ſchon ſtark poſitiv. Wenn der gasförmig entwickelte Waſſerſtoff neben dem atomar abſorbierten von Platin aufgenommen wird und an der Diffuſion teilnimmt, ſo muß offenbar aus Schwefelſäure mehr diffundieren als aus Kalilauge.

Um dieſe Vermutung zu prüfen, wurden in der ſchon beſchriebenen Anordnung Verſuche an Platinblech von 0,02 mm Dicke angeſtellt. Die Metallfolie wurde ſo zwiſchen den gefetteten Schliff geklemmt, daß ringsherum ein Teil des Metalles herausragte und ſicher keine Flüſſigkeitsverbindung zwiſchen den beiden Gefäßhälften beſtand. Auf der Potentialmeßſeite wurde 1,5 %ige Schwefelſäure eingefüllt. Der Waſſerſtoff wurde aus Schwefelſäure und Kalilauge entwickelt.

Fig. 24.

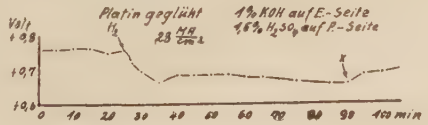
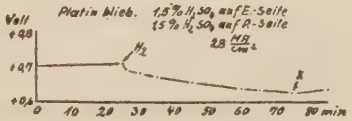


Fig. 25.



In den Verſuchen Fig. 24 und Fig. 25 blieb das Blech eingeklemmt. Der Waſſerſtoff wurde in 24 aus 1 %iger Kalilauge, in 25 aus 1,5 %iger Schwefelſäure entwickelt. Das ſind Löſungen, wie ſie von Fräulein Lücke benutzt wurden.

Fig. 26.

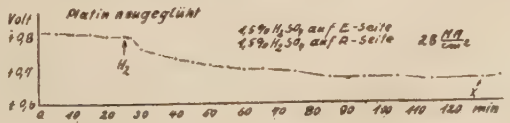


Fig. 27.

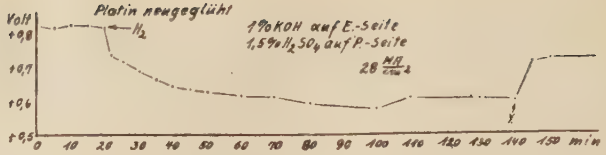


Fig. 28.

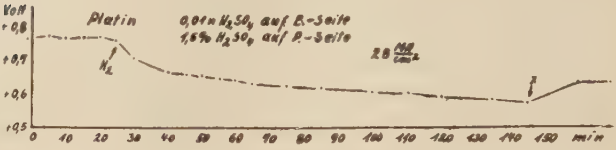
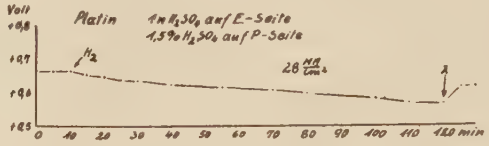


Fig. 29.



Die Versuche Fig. 27 bis 29 gehören wieder zusammen. Auf der Elektrolysenseite wurde zunächst 1 %ige Kalilauge benutzt, dann 0,01 n Schwefelsäure (negativ geladene Blasen) und schließlich 1 n Schwefelsäure, in der die Gasblasen elektrostatisch an der Kathode haften.

Der erwartete Einfluß der Ladung der Gasblasen auf den Potentialabfall ist nicht zu bemerken. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven sind nicht derart, daß man auf eine schnellere Diffusion des Wasserstoffs schließen kann, wenn die Gasblasen positiv geladen sind. Daraus folgt, daß der gasförmig an der Kathode erscheinende Wasserstoff, auch wenn er durch elektrostatische Kräfte am Platin festgehalten wird, nicht von diesem in merklicher Weise absorbiert wird. Nun sagt Nernst, daß gasförmiger Wasserstoff bei Zimmertemperatur nur diffundiert, wenn die Platinoberfläche, gegen die er geleitet wird, platiniert ist. Er findet auch, daß elektrolytisch an platinierter Platinkathode entwickelter Wasserstoff einen stärkeren Potentialabfall hervorruft als an blankem Platin entwickelter. Dies spricht dafür, daß gasförmiger Wasserstoff vom blanken Platin nicht aufgenommen wird. Für unsere Kurven haben wir damit eine Erklärung. Aus 1 n Schwefelsäure und aus Kalilauge wird vom blanken Platin nur der atomar absorbierte Wasserstoff aufgenommen, so daß sich in beiden Fällen ein ungefähr gleich schneller Potentialabfall ergibt.

Damit ist aber noch nicht erklärt, warum Schmidt und Lücke bei Eisen, an dem aus Kalilauge Wasserstoff entwickelt wird, und bei Platin, wo auch nur atomar Wasserstoff absorbiert

wird, einen gleich schnellen Potentialabfall finden. Eisen ist nach unseren volumetrischen Messungen sicher viel durchlässiger als Platin.

Die Versuche am Eisen und Platin unterscheiden sich nun noch in folgendem. Beim Eisen ist auf der Potentialseite stets Kalilauge benutzt (aus naheliegenden Gründen), beim Platin dagegen Schwefelsäure. Um auch diese Versuchsbedingungen gleich zu machen, wurden am Platin Versuche ausgeführt, bei denen das Potential in Kalilauge gemessen wurde wie beim Eisen. Dabei ergab sich überraschenderweise, daß sich keine Potentialänderung zeigte, wenn auf der Potentialseite Kalilauge war. Die Lösung auf der Elektrolysenseite hatte, wie zu erwarten, keinen merkbaren Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Um genau vergleichen zu können, wurden abwechselnd mit Schwefelsäure und Kalilauge auf der Potentialseite Versuche gemacht.

Fig. 30.

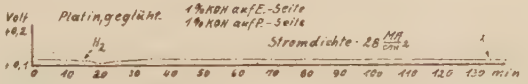
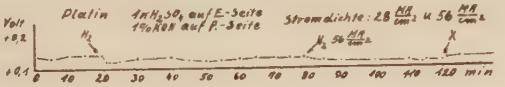


Fig. 31.



Erhöhung der Stromdichte ändert nichts daran, daß in Kalilauge der Potentialabfall nicht besteht.

Fig. 32.

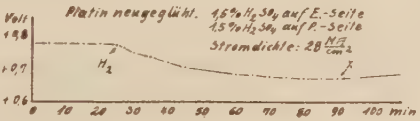


Fig. 33.

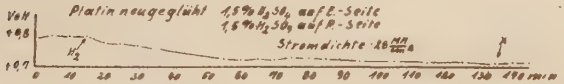


Fig. 34.

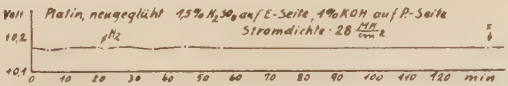
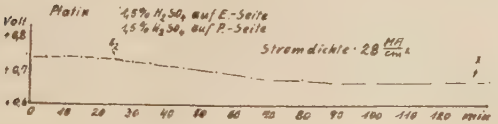


Fig. 35.



Die Versuche Fig. 34 und 35 gehören zusammen. Beim letzten setzte der Strom mehrfach aus, weil haftende Wasserstoffblasen das Blech bedeckten. Daher ist der Potentialabfall relativ langsam.

Bei den folgenden beiden Versuchen ist der Unterschied nicht so deutlich. Immerhin ergibt sich in Kalilauge nach 70 Minuten ein Potentialabfall von 0,04 Volt, in Schwefelsäure in derselben Zeit ein solcher von 0,07 Volt.

Fig. 36.

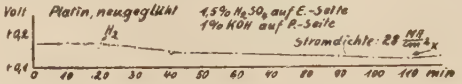
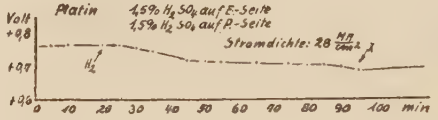


Fig. 37.



Mit einem Blech von einem neuen Platinstreifen wurden gleiche Versuche durchgeführt. Das Ergebnis war dasselbe.

Fig. 38.

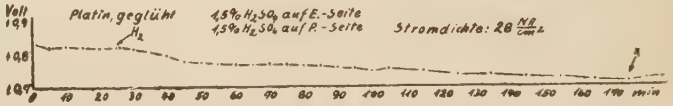


Fig. 39.

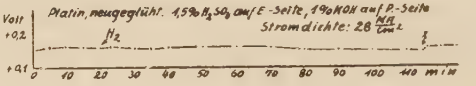


Fig. 40.

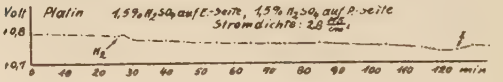
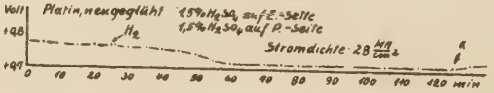


Fig. 41.



Auch als anstatt durch Kompensation die Potentialänderung mit einem empfindlichen Quadrantelektrometer verfolgt wurde, blieb das Ergebnis bestehen, daß nur ein sehr geringer oder gar kein Potentialabfall zu bemerken ist, wenn sich auf der Meßseite Kalilauge befindet. Wenn dagegen dort Schwefelsäure ist, bemerkt man einen Potentialfall infolge der Diffusion des Wasserstoffs, wie ihn Schmidt und Lücke auch beobachtet haben.

Soweit man auf Grund der Versuche urteilen darf, liegen die Verhältnisse also so:

Auf der Elektrolysenseite hat die Natur der Lösung, bezw. die Ladung der Gasblasen. keinen Einfluß auf den Potentialabfall und die Diffusion, offenbar, weil gasförmiger Wasserstoff so gut wie gar nicht vom blanken Platin bei Zimmertemperatur aufgenommen wird.

Auf der Potentialseite dagegen zeigt sich einwandfrei ein Einfluß der Lösung. Mißt man das Potential in Schwefelsäure, so ist eine Potentialänderung zu bemerken. Mißt man es aber in Kalilauge, so bleibt das Potential trotz Wasserstoffentwicklung auf der anderen Seite konstant. Es hat also den Anschein, als ob die Kalilauge die Potentialänderung bei den 0,02 mm dicken Platinblechen ganz unterdrückt. Diese Tatsache kann zur Erklärung der Ergebnisse von Schmidt und Lücke dienen. Sie haben beim Eisen das Potential in Kalilauge gemessen, beim Platin in Schwefelsäure. Der Potentialabfall ist beim Eisen an und für sich sehr groß, weil das Eisen Wasserstoff gut durchläßt, wird aber durch die Kalilauge auf der Potentialseite verringert. Das Platin ist bedeutend weniger durchlässig für Wasserstoff und gibt daher einen langsameren Potentialabfall als Eisen, wenn alle Bedingungen gleich sind. Beim Platin haben aber Schmidt und Lücke den Potentialabfall in Schwefelsäure gemessen. Diese übt keinen verzögernden Einfluß auf die Potentialänderung aus. Daher konnte es kommen, daß sie bei beiden Metallen einen gleich schnellen Potentialabfall erhielten. Wenn man beim Platin die Potentialänderung auch in Kalilauge mißt, bekommt man so gut wie gar keinen Potentialabfall und der Unterschied zwischen Eisen und Platin tritt zutage.

Worauf dies seltsame unterschiedliche Verhalten von Kalilauge und Schwefelsäure beruht, läßt sich vorläufig nicht sagen. Um den Erscheinungen weiter auf den Grund zu gehen, wurden Versuche mit platiniertem Platin angestellt. Die Platinierung hat bekanntlich zur Folge, daß die Oberfläche leicht Gas aufnimmt, festhält und elektromotorisch wirksam macht. Man könnte daher zwei Wirkungen von der Platinierung erwarten:

1) Platinierung auf der Potentialseite könnte bewirken, daß auch in Kalilauge der Potentialabfall merklich wird, weil die Platinierung die Ausbildung einer elektromotorisch wirksamen Gaskonzentration begünstigt.

2) Platinierung auf der Elektrolysenseite könnte zur Folge haben, daß neben dem von blankem Platin nur absorbierten atomaren Wasserstoff auch die infolge ihrer positiven Ladung haftenden Wasserstoffblasen in stärkerer Schwefelsäure absorbiert werden. Es ist dann, wenn dies in genügendem Maße stattfindet, zu erwarten, daß der Potentialabfall stärker ist, wenn Schwefelsäure als wenn Kalilauge auf der Elektrolysenseite benutzt wird.

Um diese Vermutung zu prüfen, wurde folgendermaßen vorgegangen. Eine 0,02 mm dicke Platinfolie, die schon bei den früheren Versuchen benutzt war, wurde gut ausgeglüht und in den beschriebenen Apparat eingespannt. Dann wurde die eine Seite platiniert und das Gefäß wieder gut ausgespült. Während der Versuche blieb die Folie eingeklemmt.

Fig. 42.

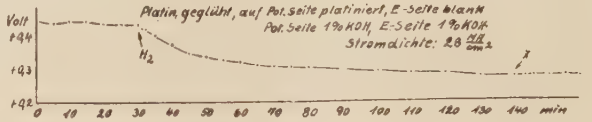
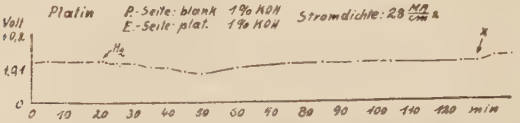


Fig. 43.



Die Figuren 42 und 43 zeigen, daß Platinierung auf der Potentialseite tatsächlich den Potentialabfall in Kalilauge meßbar macht, während er ohne Platinierung nicht zu bemerken ist. Wenn das Platin auf der Elektrolysenseite in Kalilauge platiniert ist, auf der Potentialseite aber blank, so ist kein Potentialabfall zu bemerken, wie zu erwarten war. In den Versuchen Fig. 44 und 45 ist jedesmal die Elektrolysenseite platiniert. Auf der Potentialseite, die blank war, befand sich 1,5 % ige Schwefelsäure, während der Wasserstoff einmal aus Kalilauge, dann aus 1,5 % iger Schwefelsäure entwickelt wurde.

Fig. 44.

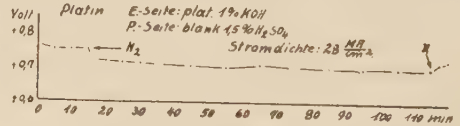
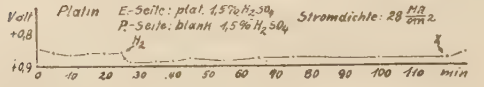


Fig. 45.



Die Versuche zeigen einen geringen, nahezu gleich grossen Potentialabfall. Unsere zweite Vermutung hinsichtlich der Platinierung findet sich also nicht bestätigt. Trotz Platinierung des Platins auf der Elektrolysenseite zeigt sich bei Entwicklung des Wasserstoffs aus 1,5 % iger Schwefelsäure, in der wir haftende Blasen haben, kein schnellerer Potentialabfall als bei Gasentwicklung aus Kalilauge.

Mit einem zweiten ausgeglühten Blech wurde eine ähnliche Versuchsreihe durchgeführt.

Fig. 46.

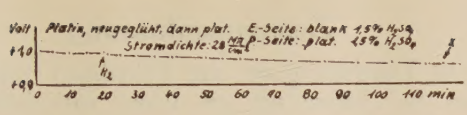


Fig. 47.

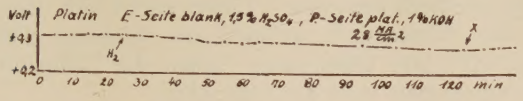


Fig. 48.

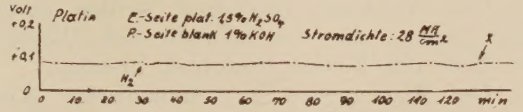
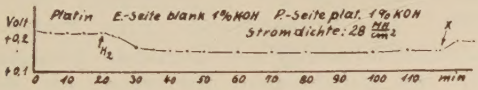


Fig. 49.



Die ersten beiden Versuche dieser Reihe zeigen, daß bei platinierter Potentialseite der Abfall in Kalilauge und Schwefelsäure ungefähr gleich groß ist. Bei blanker Potentialseite ist er dagegen in Kalilauge nahezu Null, wie aus Fig. 48 hervorgeht. Fig. 49 zeigt dann noch wieder den deutlichen Abfall in Kalilauge bei platinierter Potentialseite.

Es tritt also bei diesen Versuchen ein neuer, bisher nicht beobachteter Einfluß in Erscheinung. Mißt man die durch diffundierenden Wasserstoff an einem Platinblech auftretende Potentialänderung, so bekommt man unter sonst gleichen Bedingungen in Kalilauge einen sehr schwachen Abfall, in Schwefelsäure einen stärkeren. Anscheinend übt die Kalilauge einen die Potentialänderung verzögernden Einfluß aus.

Die nähere Verfolgung dieser Erscheinung ist bereits von anderer Seite in Angriff genommen. Unsere Aufgabe war, zu untersuchen, ob bei der Diffusion des Wasserstoffs durch Platin die elektrostatische Ladung der Gasblasen von Einfluss ist. Es hat sich gezeigt, dass dies nicht der Fall ist. Es macht für die Diffusion durch Platin keinen Unterschied, ob man den Wasserstoff aus konzentrierterer Schwefelsäure, wo die Blasen positiv geladen sind, oder aus Kalilauge, in der sie annähernd neutral sind, entwickelt. In beiden Fällen bekommt man gleich grosse Diffusion. Daraus ist zu schliessen, dass von dem blanken Platin nur der Wasserstoff aufgenommen wird, der schon atomar absorbiert wird. Diese Menge ist unabhängig vom Elektrolyten Von dem gasförmig an der Kathode erscheinenden Wasserstoff dagegen wird so gut wie nichts absorbiert, auch wenn die Gasblasen eine positive Ladung tragen und an die Kathode gepresst werden. Blankes Platin vermag keinen gasförmigen Wasserstoff bei Zimmertemperatur aufzunehmen.

Zusammenfassung.

1. Die Durchlässigkeit des Palladiums und seiner Silberlegierungen für kathodisch an ihnen entwickelten Wasserstoff wird volumetrisch bestimmt. Dabei ergibt sich, dass reines Palladium den Wasserstoff weitaus am stärksten diffundieren lässt. 30 und 40%iger Silberzusatz setzen die Diffusion herab. Bei 50% Silberzusatz wird sie sehr klein.

2. Die erhaltenen Ergebnisse werden durch Messen der Potentialänderung, die der diffundierende Wasserstoff auf der anderen Seite des Bleches hervorruft, bestätigt.

3. Die Abhängigkeit der diffundierten Wasserstoffmenge von der Natur und der Konzentration des Elektrolyten wird untersucht. Das Vorhandensein bezw. Fehlen der — aus der elektrostatischen Ladung der Gasblasen gefolgerten — Abhängigkeit führt zur Entscheidung der Frage, ob der Wasserstoff nur im Entstehungszustande von dem Kathodenmetall aufgenommen wird oder auch aus der gasförmigen Phase nach dem Uebergange in Bläschen. Für Palladium-Silberlegierungen mit mehr als 50% Palladium wird durch Potentialmessungen in Uebereinstimmung mit volumetrischen Messungen das Vorhandensein der Abhängigkeit und damit die Wasserstoffaufnahme aus der gasförmigen Phase nachgewiesen.

4. Eine sehr deutliche Abhängigkeit der Diffusion des Wasserstoffs von der Natur und Konzentration des Elektrolyten wird auch beim Eisen festgestellt. Unstimmigkeiten, die sich in früheren Untersuchungen finden, werden auf die Nichtbeachtung dieser Abhängigkeit zurückgeführt.

5. Beim Platin hat die Aufladung der Gasblasen keinen Einfluss auf die Diffusion. Gasförmiger Wasserstoff wird also bei Zimmertemperatur vom Platin nicht aufgenommen.

6. Die Untersuchung führt zu dem Ergebnis, dass ein Vergleich der Absorptionsfähigkeit und der Diffusionfähigkeit verschiedener Metalle für kathodisch entwickelten Wasserstoff nur angängig ist bei Anwendung desselben Elektrolyten oder von verschiedenen Elektrolyten, welche die gleiche Gasladung ergeben.

Die vorstehende Arbeit habe ich auf Anregung von Herrn Professor Dr. Coehn ausgeführt. Für sein stetes Interesse und seine vielfachen Ratschläge und Unterstützungen möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Photochemische Abteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen.

Göttingen, Juni 1925.

Lebenslauf.

Ich bin am 15. Juli 1901 zu Lüneburg geboren. Nachdem ich drei Jahre auf der Vorschule vorgebildet war, besuchte ich von Ostern 1911 bis Ostern 1920 das Gymnasium Johanneum zu Lüneburg. Ostern 1920 bestand ich dort die Reifeprüfung und bezog zunächst die Universität Kiel, um Mathematik, Physik und Chemie zu studieren. Ostern 1921 ging ich nach Göttingen, wo ich mich bald dem Studium der Physik und der physikalischen Chemie zuwandte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Dozenten: in Kiel: Diels, Dieterici, Steinitz, Toeplitz. In Göttingen: Behmann, Born, Coehn, Courant Franck, Gudden, Hagen, Hertz, Hilbert, Kneser, Landau, Lietzmann, Neder, Noether, Nelson, Nohl, Oldenberg, Pohl, Prandtl, Reich, Remy, Tammann, Vogel, Windaus.

Allen meinen Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet.